

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Серова Валерия Андреевна

**Комплексы металлов 13-й и 14-й групп с тридентатными (дианионными)
лигандами: синтез, строение и использование в полимеризации с
раскрытием цикла**

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре органической химии химического факультета МГУ имени
М.В. Ломоносова

Научный руководитель

Карлов Сергей Сергеевич

доктор химических наук, профессор РАН

Официальные оппоненты

Бермешев Максим Владимирович

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН, Федеральное
государственное бюджетное учреждение
науки Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, заместитель
директора по науке, дирекция.

Мартынов Александр Германович

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН, Федеральное
государственное бюджетное учреждение
науки Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, ведущий
научный сотрудник лаборатории новых
физико-химических проблем.

Скатова Александра Анатольевна

доктор химических наук, доцент, профессор
РАН, Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт
металлоорганической химии им.
Г.А. Разуваева Российской академии наук,
заведующая лабораторией лиганд-
промотируемых реакций.

Защита диссертации состоится «19» ноября 2025 г. в 11 часов 00 минут на заседании
диссертационного совета МГУ.014.1 Московского государственного университета имени М.В.
Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический
факультет МГУ, аудитория 446.

E-mail: maloshitskaya@org.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ
имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале:
<https://dissovet.msu.ru/dissertation/3536>

Автореферат разослан « » октября 2025 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,
кандидат химических наук

О.А. Малошицкая

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Биоразлагаемые полимеры широко применяются в различных областях жизни человека: медицина, фармацевтика, упаковка. Основным методом получения таких полимеров в промышленности является полимеризация с раскрытием цикла циклических сложных эфиров. Для протекания данной реакции необходимо присутствие катализатора, в качестве которых в основном используются комплексы металлов. В промышленности наибольшее применение нашел бисоктаноат олова(II), который является стабильным и активным при высоких температурах.

С развитием областей применения биоразлагаемых полимеров, к ним стало появляться больше требований. Например, чтобы служить эффективными системами доставки лекарств, в составе полимера необходимо наличие функциональных групп. Но, к сожалению, получение указанных полимеров, остается не решенной проблемой. Существующие инициаторы не позволяют получать статистические сополимеры или получающиеся полимеры не обладают необходимыми механическими, термическими свойствами. Поэтому получение и тестирование новых металло-комплексов в гомо- и сополимеризации остается актуальной задачей.

Постполимеризационное введение различных функциональных групп, походящих для целей медицины, фармацевтики и др. в боковые цепи полимера невозможно без наличия в нем реакционных центров, таких как OH, NH₂ группы. Соответственно, необходимо разработать пути получения сополимеров, содержащих в своем составе данные группы. Ранее было синтезировано большое количество мономеров с функциональными группами различной природы. Однако получение на их основе сополимеров, особенно со статистическим распределением функциональных групп по цепи, оказалось проблематичным. Поэтому актуальной остается задача разработки новых способов получения функционализированных мономеров, пригодных для получения сополимеров с заданными и регулируемые свойствами.

Степень разработанности темы. Исторически первой и самой важной областью применения биоразлагаемых полимеров являлась медицина. Они применяются в различных отраслях фармацевтики, медицины, как шовные материалы, штифты, для лекарств пролонгированного действия. Также большой интерес к биоразлагаемым полимерам был и есть сейчас в связи с экологическими проблемами, они в ряде случаев, например, при использовании в упаковке, являются логичной заменой традиционным пластикам. Для применения в различных областях медицины зачастую требуются сополимеры с функциональными группами, которые посредством постполимеризационной модификации могут служить, например, как системы доставки лекарств. В литературе широко описаны различные функционально-замещенные шестичленные циклические карбонаты. Однако получение сополимеров на их основе остается

нерешенной задачей: такие мономеры имеют низкую скорость полимеризации по сравнению с LA, ϵ -CL и TMC.

Целью работы является синтез биоразлагаемых полимеров медицинского назначения со свойствами, отличающимися от имеющихся на рынке, в том числе синтез биоразлагаемых сополимеров на основе функционализированных мономеров.

Задачами исследования являлись: 1) разработка синтетических подходов к семейству лигандов пиридинбисфенольного и аминобистиофенольного типов; 2) разработка синтетических подходов к ранее неописанным комплексам Al, Ga, In, Ge(II), Sn(II) на основе содержащих разные по объему заместители тридентатных лигандов ONO- и SNS- типов; 3) исследование молекулярной и электронной структуры полученных комплексов; 4) экспериментальное тестирование полученных комплексов в гомо- и со-полимеризации L-LA, *rac*-LA и ϵ -CL, выявление закономерностей «структура комплекса»: «активность комплекса» и «структура комплекса»: «свойства полимера»; 5) разработка синтетических подходов к замещенным циклическим карбонатам; 6) получение гомо- и со-полимеров на основе замещенных циклических карбонатов.

Объектами исследования являются пиридинбисфенолы, содержащие в *орто*-положении к OH-группам различные по объему заместители; аминобистиофенолы содержащие в *орто*-положении к OH-группам различные по объему заместители; алкильные, алкоксидные, амидные комплексы Al, Ga, In, и комплексы Ge(II), Sn(II), не содержащие других заместителей на атомах металла; новые семичленные циклические карбонаты, содержащие алкильные, арильные и амидные группы в различных положениях кольца; гомополимеры и сополимеры, содержащие в своем составе арильные и амидные группы в боковых цепях.

Предметом исследования являлись синтетические подходы к комплексам Al, Ga, In, Ge(II), Sn(II) на основе тридентатных ONO- и SNS-лигандов, определение геометрии и электронного строения комплексов, оценка влияния структуры комплекса на его активность в полимеризации циклических сложных эфиров и свойства получаемых полимеров; а также синтетические подходы к α - и β - замещенным семичленным карбонатам и полимерам на их основе.

Методология исследования заключалась в поиске и анализе литературы по теме исследования; разработке плана исследования, дизайне структуры лигандов, подходящих для использования в ROP; проведении непосредственного синтеза лигандов и соответствующих комплексов; выделении и очистке полученных продуктов; исследовании структуры комплексов методами ЯМР-спектроскопии, УФ-спектроскопии, циклической вольтамперометрии, PCA; полимеризации циклических сложных эфиров с фиксацией параметров реакций и определения

характеристик получаемых полимеров методом гель-проникающей хроматографии и ЯМР-спектроскопии;

Научная новизна работы состоит в: 1) разработанном методе синтеза новых лигандов пиридинбисфенольного типа; 2) синтезе новых лигандов аминокбистифенольного типа; 3) разработке методологии синтеза Al, Ga, In, Ge(II), Sn(II) на основе содержащих разные по объему заместители тридентатных лигандов ONO- и SNS- типов; 4) в синтезе 22 ранее неописанных комплексов указанных типов; 5) в исследовании структуры 11 комплексов методом РСА, 4-х комплексов методом циклической вольтамперометрии и УФ-спектроскопии; 6) в использовании новых синтезированных комплексов в гомополимеризации *rac*-LA, L-LA и ϵ -CL и сополимеризации L-LA и ϵ -CL; 7) в синтезе новых замещенных циклических карбонатов с различными заместителями в α - и β - положениях; 8) получении гомополимеров и сополимеров на их основе.

Теоретическая и практическая значимость. Впервые получены комплексы Al, Ga, Ge(II), Sn(II) на основе замещенных аминокбистифенолов и пиридинбисфенолов. Комплексы Al, Ga и In оказались эффективными инициаторами полимеризации циклических сложных эфиров. Найдено существенное влияние объема заместителей в орто-положениях к гидроксигруппам и к тиогруппам в лигандах на каталитическую активность комплексов в полимеризации. Установлено, что для синтезированных комплексов алюминия и галлия на эффективность инициатора кислотность Льюиса металлического центра и его стерическая доступность оказывают сопоставимое влияние.

Найдено, что хлоридные комплексы галлия на основе лигандов пиридинбисфенольного типа являются эффективными инициаторами для синтеза сополимеров ϵ -CL и L-LA в условиях более мягких, чем используемые в настоящее время в промышленности.

Впервые получены сополимеры с функциональными группами с равномерным распределением по цепи.

Положения, выносимые на защиту.

— Замещенные аминокбистифенолы и пиридинбисфенолы являются удобными лигандными системами для получения эффективных в полимеризации с раскрытием цикла инициаторов.

— Комплексы германия и олова, полученные на основе лигандов пиридинбисфенольного и аминокбистифенольного типов способны окисляться и восстанавливаться в доступной области потенциалов.

— Комплексы галлия на основе замещенных пиридинбисфенолов и аминокбистифенолов являются эффективными инициаторами сополимеризации L-LA и ϵ -CL.

— Замещенные семичленные циклические карбонаты ускоряют полимеризацию капролактона и лактида, а также открывают путь к получению полимеров с функциональными группами, равномерно распределенными по цепи.

Степень достоверности результатов. Все результаты, полученные в работе, достоверны. Это однозначно подтверждается всей совокупностью физико-химических методов, использованных для характеристики синтезированных соединений (спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ), а также тем, что описанные методики хорошо воспроизводятся, а полученные данные и выводы взаимно согласованы и не противоречат друг другу.

Личный вклад автора состоял в проведении синтетических экспериментов, расшифровке данных физико-химических исследований, подготовке материалов для научных статей и докладов на конференциях, включая написание и редактирование текстов рукописей и тезисов конференций.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 3 печатные работы, из них 3 статьи в международных рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.8 – элементоорганическая химия и 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на 7 российских и международных научных конференциях: Восьмая всероссийская Каргинская конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры — 2020» (Москва, 2020), XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021» (Москва, 2021), Всероссийская научная конференция "Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней" (WSOC 2022) (Сочи, Лоо, 2022), XXVII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2024), IX Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры 2024» (Москва, 2024), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», 2024), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2025» (Москва, 2025). Тезисы докладов опубликованы в сборниках и доступны на интернет-сайтах соответствующих конференций.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и списка используемой литературы, состоящего из наименований. Работа изложена на 171 странице машинописного текста и включает 105 рисунков, 20 таблиц и список литературы из 140 наименований.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке грантов Российского научного фонда (грант № 20-13-00391-П - синтез и изучение полимеризационной активности комплексов алюминия и галлия, грант № 24-13-00202 - синтез и исследование структуры комплексов германия и олова), и гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (грант № 075-15-2024-553 – синтез функционально замещенных циклических семичленных карбонатов и получение сополимеров на их основе, главы 3 и 5 автореферата).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Основным методом получения биоразлагаемых полимеров является полимеризация с раскрытием цикла (ring opening polymerization-ROP), для проведения которой необходимо наличие инициатора. В промышленности широкое применение нашел бисоктаноат олова (II). Данный инициатор, несомненно, остается приоритетным для крупнотоннажного синтеза гомополимеров. и в ближайшее время не будет заменен на иные инициаторы для использования с этой целью. Решающим образом здесь срабатывают как технологические, так и экономические факторы.

В то же время расширение круга задач с целью выхода на материалы с существенно более богатым диапазоном потребительских характеристик требует получения сополимерных материалов, а также материалов на основе мономеров, содержащих дополнительные функциональные группы, в том числе и со статистическим распределением функциональных групп по цепи молекулы полимера. Быстро выясняется, что бисоктаноат олова (II), как инициатор, в этом случае не демонстрирует никаких преимуществ перед тестируемыми в этих полимеризационных процессах другими комплексами металлов с лигандами самой разнообразной природы. Сегодня это самостоятельное широчайшее поле интенсивных исследований, где среди богатого множества катализаторов пока не обнаруживается безусловных лидеров. Добавим к этому, что жесткие условия полимеризации, часто требующиеся для синтеза полимеров с использованием бисоктаноата олова (II), часто ухудшают характеристики получаемых сополимеров, в том числе функционально замещенных из-за легко протекающих процессов перегидрификации.

Таким образом, ключевой задачей нашей работы является поиск новых инициаторов, активных в сополимеризации в мягких условиях. Также более эффективные инициаторы нужны для получения функционально замещенных гомополимеров и сополимеров, так как уже имеющиеся производные часто не дают полимеров с высокой массой за счет протекания в ходе полимеризации реакций с обрывом цепи. В то же время явные новые синтетические возможности открываются при включении в полимеризационные процессы новых циклических мономеров, с

различными функциональными группами, синтез и тестирование которых составляет самостоятельный фрагмент данной работы.

1. Получение лигандов

Широко распространенным типом лигандов в комплексах металлов, которые активны в ROP, являются лиганды аминобисфенольного типа. Они легко получают из коммерчески доступных реагентов, метод синтеза достаточно легко позволяет варьировать их стерический объем и донорность центрального атома азота, что в совокупности влияет на каталитическую активность комплексов. Некоторое время назад было найдено¹, что комплексы галлия на основе этих лигандов *крайне* активны в полимеризации капролактона, однако непригодны для получения статистических сополимеров. Поэтому в ходе данной работы было решено оценить, какое влияние на процессы полимеризации окажет видоизменение лиганда при сохранении общего структурного мотива. Мы перешли к лигандам пиридинбисфенольного типа, заменив аминный азот на пиридиновый, получив таким образом более жесткий каркас лиганда. Подобные лиганды с алкильными заместителями уже были изучены ранее, однако введение тризамещенных силильных заместителей позволит более эффективно варьировать стерический объем лиганда. Вторым вариантом модификации аминобисфенольных лигандов является переход к аминобистиофенолам, путем замены кислорода на серу.

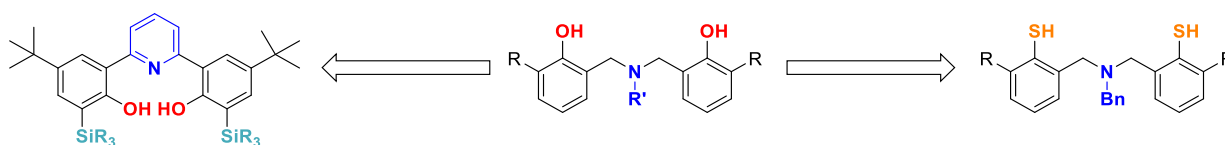


Рисунок 1. Структуры лигандов, используемых в работе.

1.1. Получение лигандов пиридинбисфенольного типа.

Для решения задачи синтеза лигандов ONO-типа была предложена трехстадийная методика синтеза. В качестве исходного соединения решено было использовать соединение **2**, получаемое из *n*-трет-бутилфенола в две стадии.

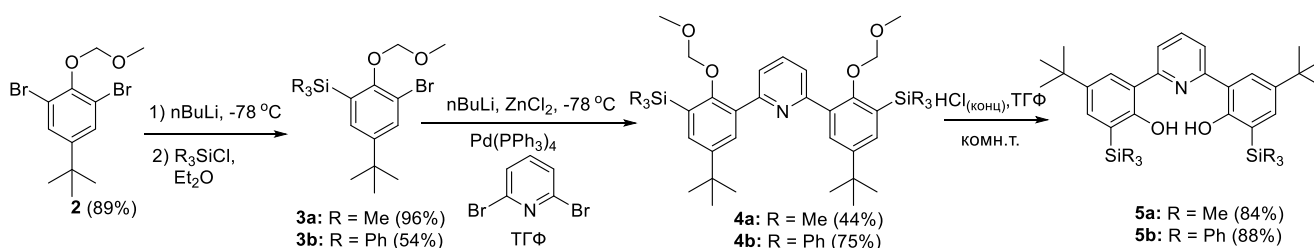


Рисунок 2. Схема синтеза лигандов пиридинбисфенольного типа.

¹ Mankaev B.N, Hasanova L.F., Churakov A.V., Egorov M.P., Karlov S.S. // Int. J. Mol. Sci., 2022, №23, T.24, C. 15649. Г. А. Хромов, С. В. Тимофеев, Б. Н. Манкаев, К. А. Лысенко, С. С. Карлов. // Изв. РАН. Сер. хим., 2025, № 7. С. 2062-2080.

Стадия силилирования позволяет вводить различные по объему группы $-\text{SiR}_3$, варьируя таким образом стерический объем конечного лиганда. Ключевой стадией получения лиганда является реакция кросс-сочетания Негиши, позволяющая сформировать основной каркас конечных лигандов. Для реакции удаления защитной группы были подобраны мягкие условия, позволяющие избежать разрыва связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Si}$.

1.2. Получение лигандов аминобистиофенольного типа.

Было получено два лиганда **10a** и **10b**, которые отличаются друг от друга стерическим объемом заместителей в *орто*-положениях относительно тиольных групп.

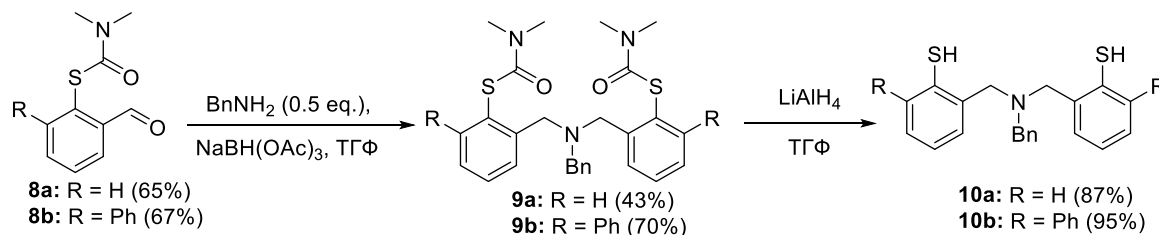


Рисунок 3. Схема синтеза лигандов аминобистиофенольного типа.

Ключевой фрагмент лиганда, содержащий два атома серы и один – азота, создавали с помощью реакции восстановительного аминирования с бензиламином, используя при этом свежеприготовленный триацетоксиборгидрид натрия. Важно отметить, что конечные лиганды **10a** и **10b** оказались нестабильными на воздухе веществами, которые претерпевают окисление кислородом с потерей двух атомов водорода и образованием внутримолекулярного мостика, давая соединения (структура была подтверждена методом РСА, см. диссертацию).

2. Синтез и исследование структуры комплексов

Одной из основных задач диссертации был синтез эффективных инициаторов полимеризации, обладающих низкой токсичностью, так как получении полиэфиров и поликарбонатов методом ROP практически невозможно полностью удалить атом металла инициатора из полимера. При применении этих полимеров в медицинских целях потенциальная токсичность металла представляет проблему для здоровья человека. Поэтому важно получать инициаторы на основе биосовместимых металлов, например, алюминия и галлия.

Помимо природы металла важным для повышения эффективности инициатора является природа заместителя, который является в ходе первой стадии полимеризации уходящей группой, мигрирующей с атома металла на конец полимерной цепи. Хлоридные или алкильные комплексы металлов, согласно литературным данным, плохо катализируют ROP. Однако в присутствии внешних нуклеофилов (алкоксиды металлов и спирты, соответственно) такие комплексы довольно легко переводятся в алкоксидные производные, пригодные для использования в ROP.

2.1. Синтез комплексов алюминия и исследование их структуры

Для получения комплексов алюминия в качестве исходного соединения был выбран триметилалюминий ввиду его коммерческой доступности. На основе двух лигандов пиридинбисфенольного типа (лиганды **5a** и **5b**) и двух лигандов аминокбистиофенольного типа (лиганды **10a** и **10b**) были успешно получены и охарактеризованы четыре комплекса алюминия (**11-12**) (Рисунки 4, 6).

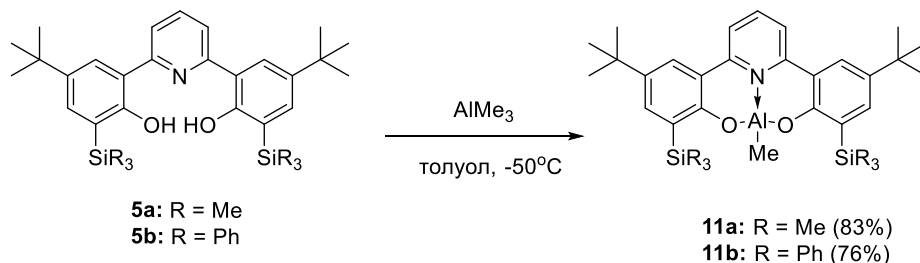


Рисунок 4. Схема синтеза комплексов алюминия на основе лигандов пиридинбисфенольного типа.

Для комплексов **11a**, **11b** нам удалось получить данные РСА (Рисунок 5). Оба соединения мономерны в твердом состоянии. Значения валентных углов и длин связей близки для двух комплексов, координационный полиэдр атомов металла в обоих комплексах – искаженная тригональная пирамида (КЧ=4). Однако, стерическая доступность атома алюминия в комплексе **11b** к атаке нуклеофилом реагентом безусловно меньше, что должно приводить к уменьшению скорости полимеризации (см. раздел 4.1)

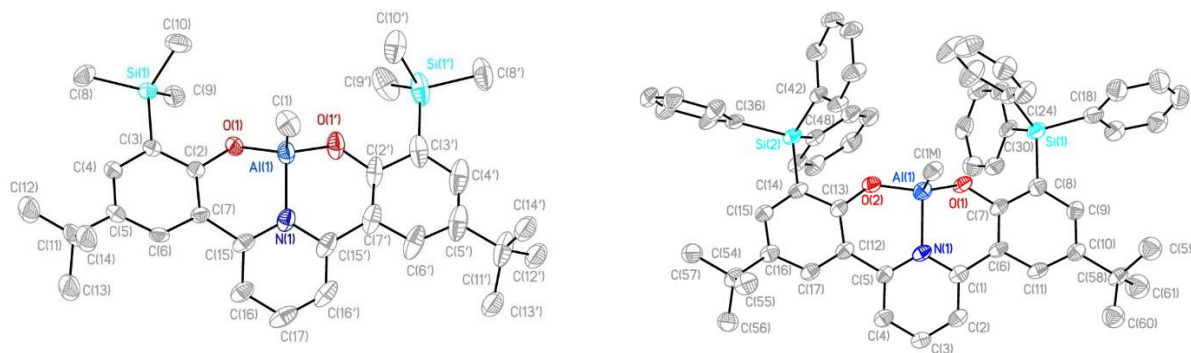


Рисунок 5. Молекулярная структура комплексов **11a** и **11b**.

Термическая стабильность комплексов **11** достаточно высока, что позволяет использовать их в катализе и при высоких температурах. Так, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) комплекс **11b** стабилен вплоть до 300°C.

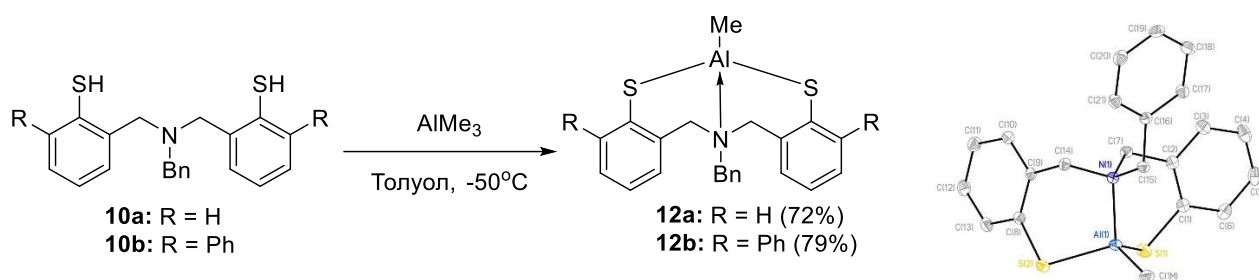


Рисунок 6. Схема синтеза комплексов алюминия на основе лигандов аминокатионофенольного типа и молекулярная структура комплекса **12a**.

Структура мономерного **12a** была исследована методом РСА. Атом Al в **12a** имеет координационное число 4. Длины связей Al-S предсказуемо больше длин связей Al-O в аналогичных комплексах алюминия на основе аминокатионофенольных лигандов, что увеличивает доступность атома алюминия к атаке нуклеофилом в ходе полимеризации. Однако, не оказывает влияния на тип координационного полиэдра атома алюминия (в обоих случаях атом алюминия имеет искаженное тетраэдрическое окружение). На данный момент, это единственный пример комплекса алюминия SNS-типа с окружением из двух атомов серы, одного атома азота и одного атома углерода, который был охарактеризован методом РСА.

2.2. Синтез комплексов галлия и индия и исследование их структуры

2.2.1. Синтез хлоридных комплексов галлия

При взаимодействии генерированных *in situ* дилитиевых солей лигандов **5** с GaCl₃ был осуществлен синтез двух комплексов хлоридных галлия ONO-типа (Рисунок 7).

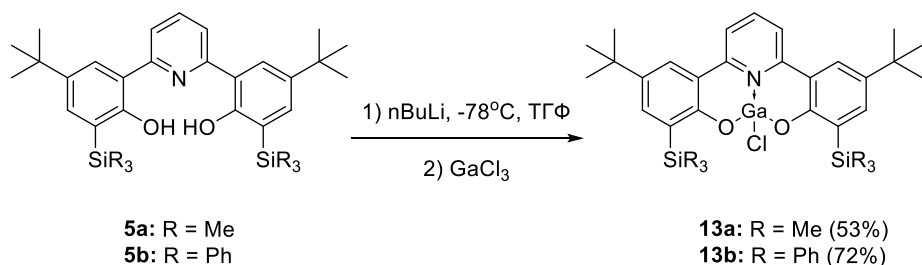


Рисунок 7. Схема синтеза хлоридных комплексов галлия на основе лигандов пиридинбисфенольного типа.

Аддукт производного галлия **13b** с молекулой воды (вода, по-видимому, попала в ходе выращивания кристаллов) удалось охарактеризовать методом РСА (Рисунок 8). Следует отметить относительную гидролитическую устойчивость хлоридных комплексов данного типа из-за существования в кристалле связей Ga-Cl, Ga-OC и Ga-OH₂. Величины углов в координационном полиэдре атома находятся в диапазоне 80.1-166.5°, что говорит о его искаженном тригонально-бипирамидальном окружении, причем в аксиальных положениях находятся атом азота и молекула воды.

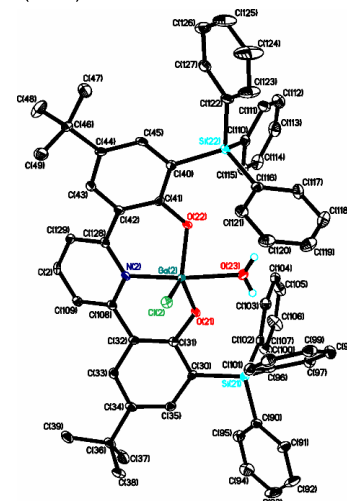


Рисунок 8. Молекулярная структура комплекса **13b**.

Следует отметить, что при переходе к хлоридным комплексам галлия SNS-типа данный синтетический подход (лиганды **10a**, **10b**) привел не к ожидаемым соединениям **14a**, **14b**, а к образованию смесей трудно идентифицируемых продуктов (см. диссертацию).

2.2.2. Синтез амидных комплексов галлия

Синтез амидных комплексов галлия **15a** и **15b** был осуществлен при взаимодействии эквимольных количеств свободных лигандов и трис(диметиламид)галлия (Рисунок 9).

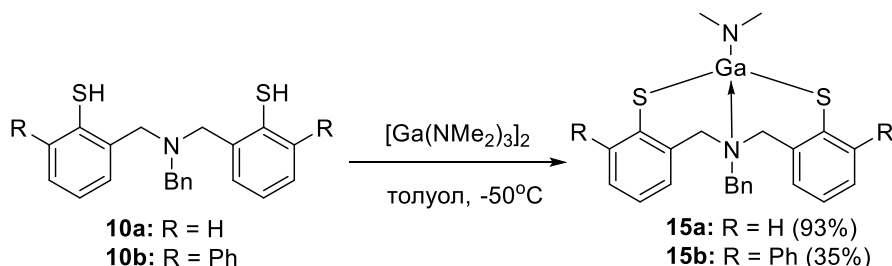


Рисунок 9. Схема синтеза амидных комплексов галлия на основе лигандов аминокатионофенольного типа.

Структуру комплексов **15a** и **15b** удалось подтвердить при помощи масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ЯМР ^1H : спектр комплекса галлия **15a**, полученный при нагревании до 60°C соответствует ожидаемой структуре (в отличие от спектра при комнатной температуре), однако степень олигомерности молекул этих комплексов при комнатной температуре не известна.

В отличие от комплексов **15a** и **15b** структуру комплексов **16a** и **16b**, которые ожидаемо должны образовываться при взаимодействии лигандов **5a** и **5b** и трис(диметиламид)галлия, достоверно установить не удалось, несмотря на наличие в масс-спектрах высокого разрешения сигналов, соответствующих молекулярным ионам **16a** и **16b**.

2.2.3. Синтез алкильных комплексов галлия и индия

В отличие от AlMe_3 триметильные производные галлия и индия не так удобны в работе, поэтому в качестве исходных соединений для синтеза алкильных комплексов были выбраны трис(триметилсилилметил)галлий и -индий.

При взаимодействии свободных лигандов **5'**, **5a** и **5b** были синтезированы соответствующие комплексы галлия **17'**, **17a** и **17b** и индия **18'**, **18a** и **18b**, соответственно (Рисунок 10).

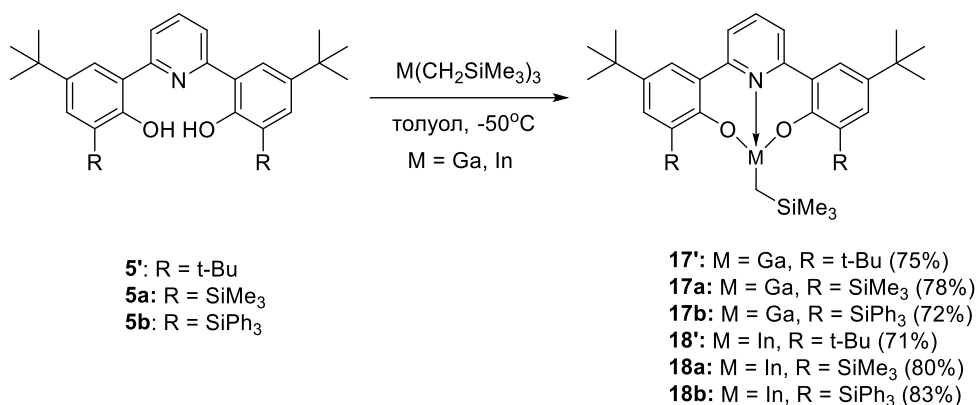


Рисунок 10. Схема синтеза алкильных комплексов галлия и индия на основе лигандов пиридинбисфенольного типа.

Кроме того, при обработке лиганда **5'** избытком н-бутиллития с последующей обработкой хлоридом галлия с небольшим выходом из реакционной смеси было выделено бутильное производное **19'**.

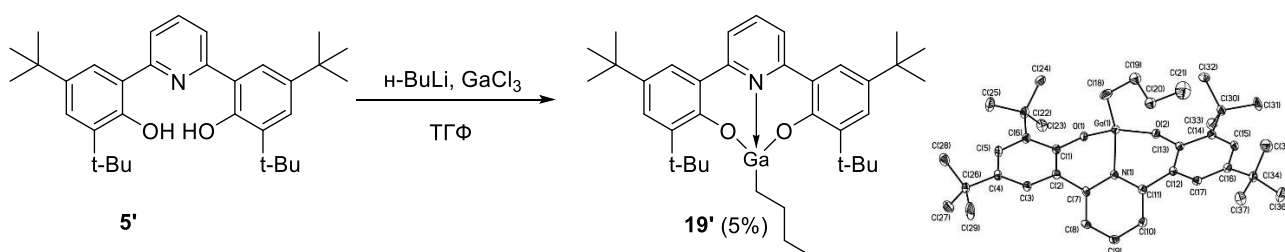


Рисунок 11. Схема синтеза комплекса галлия **19'** и его молекулярная структура.

Три исследованных методом РСА комплекса галлия оказались мономерны в твердой фазе по данным РСА. Координационное число галлия равно 4, а координационный полиэдр во всех трех случаях – искаженная тригональная пирамида.

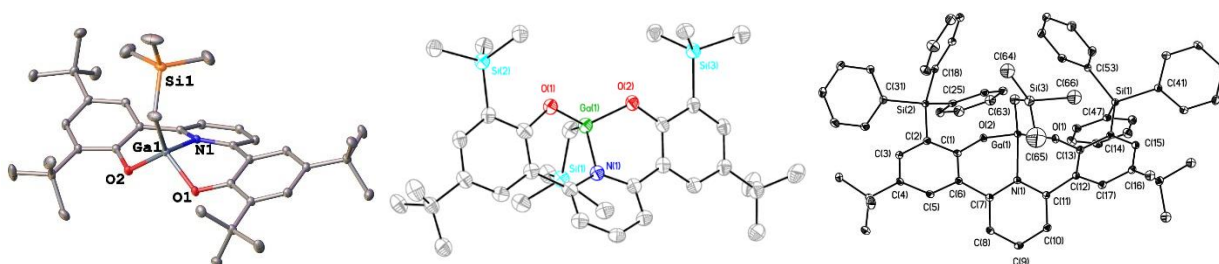


Рисунок 12. Молекулярная структура комплексов галлия **17'**, **17a**, **17b**.

2.3. Синтез и исследование комплексов германия и олова

Для синтеза гермиленов и станныленов был использован достаточно стандартный подход – взаимодействие тетриленов Лапперта со свободными лигандами. Подобные реакции протекают довольно легко в мягких условиях, приводя к целевым продуктам с высокими выходами (Рисунки 13, 14).

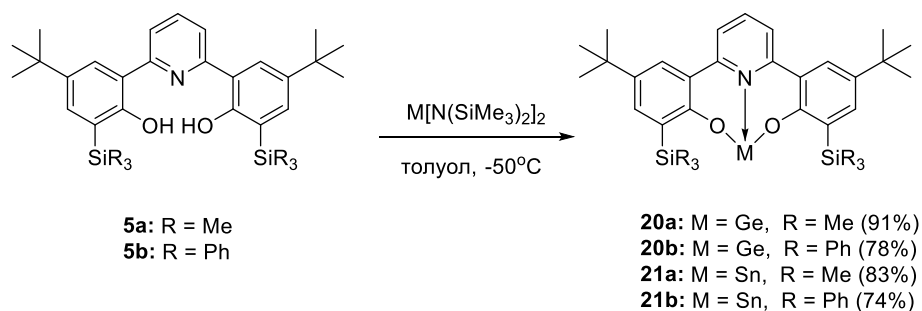


Рисунок 13. Схема синтеза тетриленов на основе лигандов пиридинбисфенольного типа.

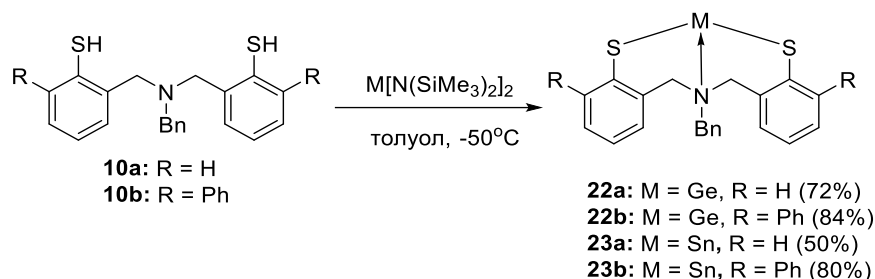


Рисунок 14. Схема синтеза тетриленов на основе лигандов аминокбистифенольного типа.

Структуры полученных тетриленов были исследованы методом РСА (соединения **21a**, **21b** и **22a**), а также методами ЯМР спектроскопии, в том числе на ядрах ^{119}Sn . На основании полученных данных можно констатировать, что данные соединения мономерны в растворе и в твердой фазе (про **21a** см. ниже). Близость значений углов NSnO , NGeS , OSnO и SGeS к 90° свидетельствует о заметном s-характере неподеленной электронной пары. Следует отметить, что в соединении **21a** в твердой фазе найден достаточно короткий контакт $\text{Sn}\cdots\text{Sn}$ ($3.68 \text{ \AA}$). В химии тетриленов достаточно часто встречаются контакты металл-металл, которые формально можно рассматривать как кратную связь, однако чаще всего эта связь реализуется в системах, где атом олова станилена связан с двумя σ -донорными заместителями (алкилы, арилы). Соединение **21a** – редкий пример станилена, содержащего короткий (связывающий) контакт $\text{Sn}\cdots\text{Sn}$, в котором атомы олова связаны каждый с двумя σ -акцепторными заместителями.

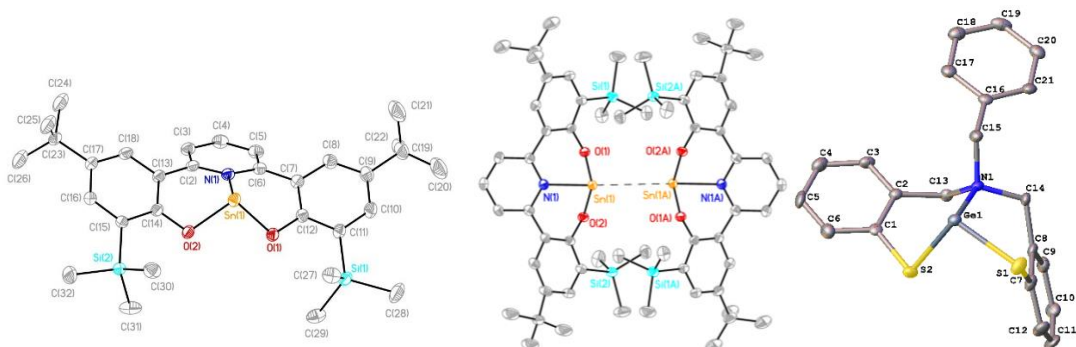
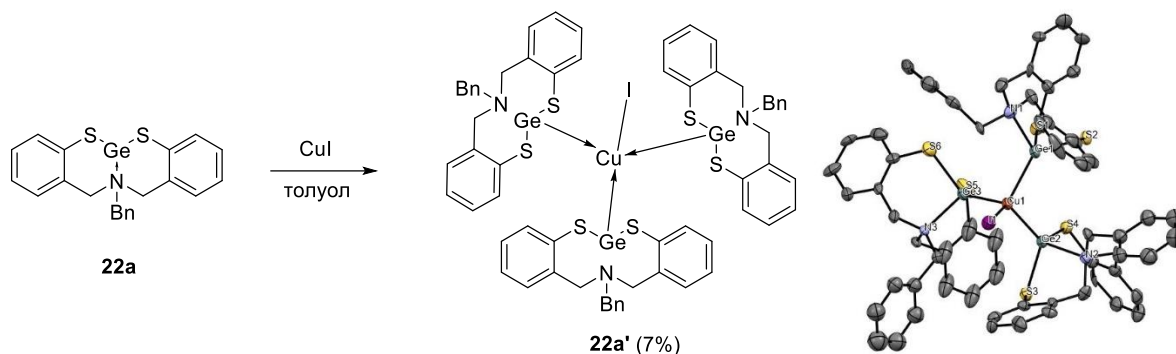


Рисунок 15. Молекулярная структура комплексов **21a**, **21b**, **22a**.

С целью исследования электронной структуры синтезированных тетриленов для ряда из них (**21**, **22b**, **23a**) были изучены методом циклической вольтамперометрии электрохимические свойства. Тетрилены необратимо окисляются и восстанавливаются, что, по-видимому, связано с

неустойчивостью возникающих радикальных частиц. Найденные значения $\Delta E_{\text{НСМО-ВЗМО}}$ свидетельствует о их возможности образовывать прочные связи переходный металл-тетрилен, то есть о возможности использовать их в качестве лигандов для комплексов переходных металлов (Рисунок 16).



тетрагидрофурана **26'**. Диол **25** был получен в две стадии из коммерчески доступного диэтилмалата. Полученный замещенный карбонат **26** стабилен при комнатной температуре.

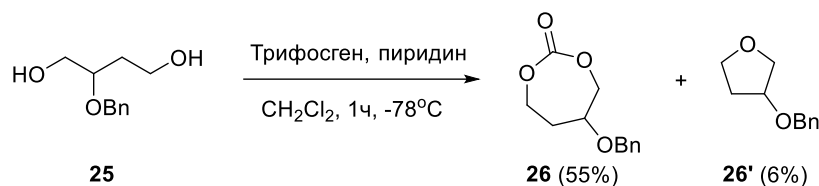


Рисунок 17. Схема синтеза карбоната **26**.

3.2. Синтез NH-замещенных семичленных карбонатов

Первой стадией синтеза аминзамещенных карбонатов является получение диметилового эфира аспарагиновой кислоты **27**. Далее проводилось введение защитной группы: использовались бензилхлорформиат или ди(*трет*-бутоксидикарбонат. Полученные защищенные эфиры восстанавливали до диолов с последующей обработкой их трифосгеном (Рисунок 18).

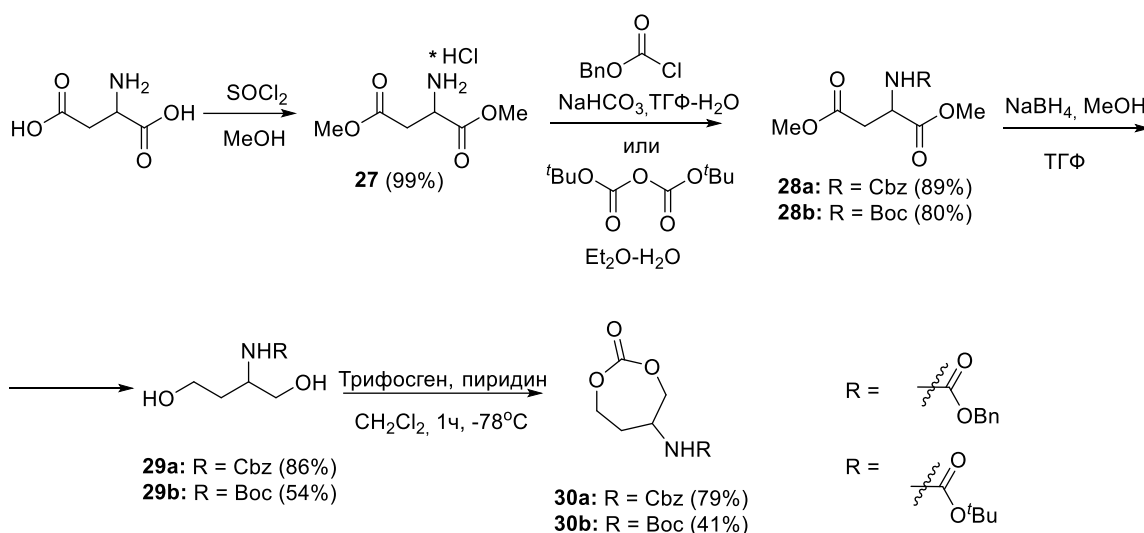


Рисунок 18. Схема синтеза карбонатов **30**.

3.3. Синтез алкилзамещенного циклического семичленного карбоната.

Введение алкильных заместителей в первую очередь направлено на снижение степени кристалличности сополимеров, а также на повышение адгезионной способности получаемых материалов.

Реакцию циклизации 1,4-гептандиола (**31**) проводили в аналогичных условиях, как и при получении бензилокси- и амино-замещенных циклических карбонатов.

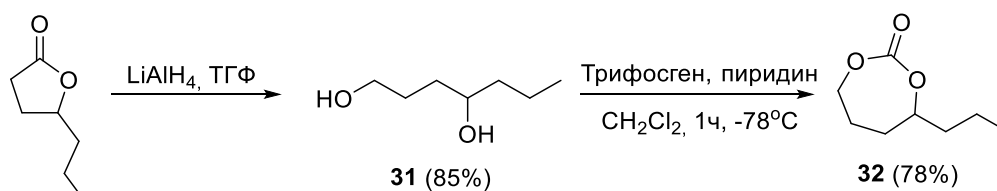


Рисунок 19. Схема синтеза α -пропил замещенного карбоната **32**.

4. Изучение полимеризационной активности комплексов

Как было сказано выше, для эффективной полимеризации с раскрытием цикла необходимо наличие на атоме металла в качестве уходящей группы алкокси или алкиламино-группы. В случае использования в качестве инициаторов комплексов металлов с другими заместителями необходимо конвертировать эти соединения, например в алкокси-производные. Однако эта конвертация не всегда проходит удачно. Была исследована реакция комплексов алюминия **12a** и **12b** с бензиловым спиртом (Рисунок 21). В отличие от продукта реакции комплекса **12b** и бензинового спирта (комплекс **37b**), который образуется достаточно быстро, является стабильным во времени при комнатной температуре и не претерпевает разложения с образованием лиганда **10b**, оказалось, что продукт реакции комплекса **12a** с бензиловым спиртом нестабилен во времени и разлагается с образованием исходного лиганда **10a** (сама реакция протекает очень медленно). Такое поведение пред-инициатора является одной из причин неудачных результатов полимеризации.

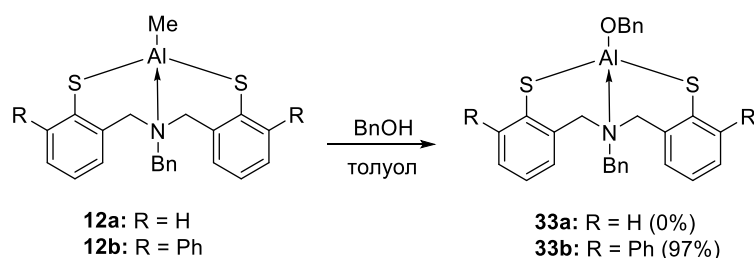


Рисунок 20. Схема реакции взаимодействия комплексов алюминия с бензиловым спиртом.

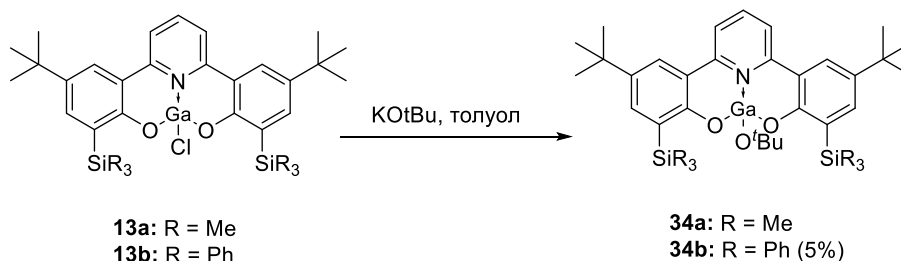


Рисунок 21. Схема реакции взаимодействия комплексов галлия с *трет*-бутилатом калия.

4.1. Изучение полимеризационной активности комплексов алюминия

В рамках тестирования каталитической активности комплексов алюминия *ONO*-типа **11a** и **11b**, *SNS*-типа **12a** и **12b** в реакциях ROP были исследованы гомополимеризации лактидов (*L*- и *rac*-), гомополимеризации ϵ -капролактона, также реакции их сополимеризации (Таблицы 1, 2).

Таблица 1. Результаты полимеризации комплексами алюминия **11a**, **11b** *rac*-LA, ϵ -CL, L-LA и их сополимеризации.

№	Инициатор	Условия	[M1]:[M2]:[I]:[BnOH]	Время, ч	Конверсия ¹ , %	Mn ² , г/моль	Đ ²
<i>rac</i> -LA							
1	11a	В массе,	100:0:1:1	1	98	14472	1.39
2	11b	130 °C	100:0:1:1	1	98	13520	1.20
3	11a	TolH, 80°C	100:0:1:1	24	90	15596	1.32

4	11b		100:0:1:1	96	81	3700	1.06
L-LA							
5	11a	В массе,	100:0:1:1	3	96	19581	1.17
6	11b	100 °C	100:0:1:1	6	100	23512	1.17
7	11b	TolH, 80°C	50:0:1:1	48	100	9156	1.10
8	11a	В массе,	2000:0:1:1	144	71	8910	1.26
9	11b	140 °C	2000:0:1:1	120	88	6904	1.35
ε-CL							
10	11a	В массе,	100:0:1:1	0.25	100	19128	1.52
11	11b	100 °C	100:0:1:1	0.5	99	11300	1.55
12	11b	TolH, 80°C	100:0:1:1	0.5	99	12400	1.47
13	11a	TolH, 25°C	100:0:1:1	3	98	22743	1.29
14	11b		100:0:1:1	24	35	⁻³	⁻³
15	11a	В массе,	2000:0:1:1	96	99	25800	1.50
16	11b	140 °C	2000:0:1:1	48	96	36249	1.76
ε-CL+L-LA							
17	11a	В массе,	100:100:1:1	24	0; 10	⁻³	⁻³
18	11b	100 °C	100:100:1:1	24	5; 33	⁻³	⁻³

¹ Определено по ¹H ЯМР; ² Определено методом ГПХ; ³ Полимер не был выделен.

Комплекс **11a** оказался более активным в ROP по сравнению с **11b**, что ожидалось исходя из большей доступности атома алюминия к атаке нуклеофилом. Кроме того, комплекс **11a** показал отличную эффективность в получении востребованного полилактида с высокой молекулярной массой (номер строки 8), что является крайне важным.

Таблица 2. Результаты полимеризации комплексами алюминия **12a**, **12b** и **33b** *rac*-LA, ε-CL, L-LA и их сополимеризации.

№	Инициатор	Условия	[M1]:[M2]:[I]:[BnOH]	Время, ч	Конверсия ¹ , %	M _n ² , г/моль	Đ ²
<i>rac</i> -LA							
1	12a	TolH,	100:0:1:1	72	4	⁻³	⁻³
2	12b	80°C	100:0:1:1	48	100	16691	1.12
L-LA							
3	12a	В массе,	100:0:1:1	24	54	7924	1.11
4	12b	100°C	100:0:1:1	72	20	⁻³	⁻³
ε-CL							
5	12a	В массе,	100:0:1:1	0.25	99	16000	1.75
6	12a	100°C	500:0:1:1	120	35	15900	1.33
7	12a	TolH,	100:0:1:1	72	73	8100	1.84
8	12b	80°C	100:0:1:1	0.5	99	19000	1.87
9	12b	TolH, 25°C	100:0:1:1	6	100	22268	1.44
10	33b	В массе, 100°C	2000:0:1:0	96	98	14315	1.68
ε-CL+L-LA							
11	12a	В массе,	100:100:1:1	24	0; 15	⁻³	⁻³
12	12b	100°C	100:100:1:1	24	0; 3	⁻³	⁻³

¹ Определено по ¹H ЯМР; ² Определено методом ГПХ; ³ Полимер не был выделен.

При анализе результатов полимеризации с участием комплексов **12a** и **12b** следует учитывать влияние неустойчивости интермедиата **37a**, а также возможно, что неустойчивым

являются и полимерные интермедиаты со связью Al–O, особенно при длительном проведении реакции, то есть сравнение результатов полимеризации не всегда в этом случае является корректным полимеризации L-LA. В то же время в ряду **11a**, **11b** и **12b** активность меняется следующим образом: **11a** – наиболее активный за счет большой стерической доступности и высокой Льюисовской кислотности металлического центра, **12b** – средняя активность за счет наибольшей стерической доступности и в то же время наименьшей Льюисовской кислотности (AlO₂ vs. AlS₂), **11b** – наименьшая активность за счет наименьшей стерической доступности, которую не компенсирует высокая Льюисовская кислотность.

К сожалению, комплексы **11a** и **11b**, **12a** и **12b** не проявили заметной активности в качестве инициаторов сополимеризации ε-CL и L-LA.

4.2. Изучение полимеризационной активности комплексов галлия и индия

В данной части представлены результаты исследования каталитической активности комплексов галлия ONO-типа **13a** и **13b**, комплексов галлия SNS-типа **15a** и **15b** и алкильных комплексов галлия **17'**, **17a**, **17b** и индия **18'**, **18a**, **18b**. (Таблицы 3, 4, 5).

Таблица 3. Результаты полимеризации комплексами галлия **13a**, **13b** и **34b** *rac*-LA, ε-CL, L-LA и их сополимеризации.

№	Инициатор	Условия	[M1]:[M2]:[I]:[^t BuOK]	Время, ч	Конверсия ¹ , %	Mn ² , г/моль	Đ ²
<i>rac</i> -LA							
1	13a	В массе,	100:0:1:1	3	95	15332	1.59
2	13b	130 °C	100:0:1:1	24	93	8755	1.31
L-LA							
3	13a	В массе,	100:0:1:1	48	96	5610	1.17
4	13b	100 °C	100:0:1:1	48	99	– ³	– ³
5	13a	В массе,	2000:0:1:1	72	100	6504	1.54
6	13b	140 °C	2000:0:1:1	72	8	6252	1.44
ε-CL							
7	13a	В массе,	100:0:1:1	0.5	99	24300	1.74
8	13b	100 °C	100:0:1:1	0.5	99	22449	1.93
9	13a	TolH, 25°C	100:0:1:1	48	6	– ⁴	– ⁴
10	13b		100:0:1:1	48	10	– ⁴	– ⁴
11	13a	В массе,	2000:0:1:1	6	99	72108	1.93
12	34b	140 °C	2000:0:1:0	24	100	23429	1.77
ε-CL+L-LA							
13	13a	В массе,	100:100:1:1	96	73; 97	7701	1.39
14	13b	100 °C	100:100:1:1	168	90; 100	17358	1.32

¹ Определено по ¹H ЯМР; ² Определено методом ГПХ; ³ Полимер не растворяется в ТГФ; ⁴ Полимер не был выделен.

Сравнение близкородственных комплексов алюминия **12a** и **12b** и галлия **13a** и **13b** в реакциях гомополимеризации чаще всего демонстрирует большую активность соединений алюминия за счет более высокой Льюисовской кислотности атома алюминия в случае лактида. Однако использование комплексов галлия позволяет получать более высокомолекулярные

поликапролактоны, что, по-видимому, объясняется структурой образующихся в ходе реакции интермедиатов.

В отличие от комплексов алюминия, комплексы галлия **13a** и **13b** оказались способны провести сополимеризацию L-LA и ϵ -CL. Комплекс **13a** в условиях сополимеризации позволил провести данную реакцию за четыре дня с конверсиями L-лактида 97% и ϵ -капролактона 73%. Стоит отметить, что полимеризация в этом случае проходит градиентно: на первых этапах полимеризуется практически только L-лактид, ближе к середине реакции начинается полимеризация ϵ -капролактона, ближе к концу реакции конверсии ϵ -капролактона уже достигают высоких значений.

Таблица 4. Результаты полимеризаций комплексами галлия **15a** и **15b** *rac*-LA, ϵ -CL, L-LA и их сополимеризаций.

№	Инициатор	Условия	[M1]:[M2]:[I]	Время, ч	Конверсия ¹ , %	Mn ² , г/моль	Đ ²
<i>rac</i> -LA							
1	15a	В массе,	100:0:1	72	97	8970	1.59
2	15b	130 °C	100:0:1	72	92	11860	1.38
L-LA							
3	15a	В массе,	100:0:1	192	91	4537	1.22
4	15b	100 °C	100:0:1	96	93	3832	1.18
ϵ -CL							
5	15a	В массе,	100:0:1	0.5	99	28001	1.84
6	15b	100 °C	100:0:1	6	97	14691	1.50
7	15a	Толуол, 80°C	100:0:1	48	12	- ³	- ³
ϵ -CL+L-LA							
8	15a	В массе,	100:100:1	72	92; 85	2549	1.51
9	15b	100 °C	100:100:1	216	65; 86	7752	1.32

¹ Определено по ¹H ЯМР; ² Определено методом ГПХ; ³ Полимер не был выделен.

В стандартных условиях полимеризации ϵ -капролактона в массе при 100°C комплекс галлия **15a** показал высокую каталитическую активность. Использование данного комплекса позволило достичь 99% конверсии всего за полчаса проведения реакции. Кроме того, выделенный в данном случае полимер имеет достаточно высокое значение среднечисловой молекулярной массы.

Оба комплекса галлия SNS-типа оказались способными провести сополимеризацию L-лактида и ϵ -капролактона в массе при 100 °C до конца. Комплекс **15b** достигает удовлетворительных конверсий по обоим мономерам лишь спустя девять суток. Сополимеризация в данном случае имеет градиентный характер. В данных условиях комплекс **15a** проявил отличную активность. Высокие значения конверсий в реакции сополимеризации в массе достигаются спустя трое суток. Кроме того, в рамках данной сополимеризации быстрее полимеризуется ϵ -капролактон, чем L-лактид. Привычного для прочих комплексов галлия градиентного характера сополимеризации в данной случае не наблюдается. В результате чего, в

рамках сополимеризации данный комплекс не успевает полностью ингибироваться L-лактидом, что способствует протеканию полимеризации в статистическом характере.

Таблица 5. Результаты полимеризаций комплексами галлия **17'**, **17a**, **17b** и индия **18'**, **18a**, **18b** *rac*-LA, ϵ -CL, L-LA и их сополимеризации.

№	Инициатор	Условия	[M1]:[M2]:[I]:[BnOH]	Время, ч	Конверсия, ¹ %	Mn, ² г/моль	Đ ²
rac-LA							
1	17'	В массе, 130°C	100:0:1:1	6	96	13588	1.74
2	18'		100:0:1:1	1	93	16253	1.87
L-LA							
3	17'	В массе, 100°C	100:0:1:1	120	100	4774	1.19
4	17a		100:0:1:1	72	77	3385	1.16
5	17b		100:0:1:1	120	84	2964	1.15
6	18'		100:0:1:1	120	95	4809	1.29
7	18a		100:0:1:1	72	94	3568	1.20
ε-CL							
8	17'	Толуол, 80°C	100:0:1:1	48	44	7318	1.08
9	17a		100:0:1:1	96	98	13761	1.23
10	17b		100:0:1:1	120	9	₃	₃
11	18'		100:0:1:1	48	98	10588	1.20
12	18a		100:0:1:1	6	94	11120	1.26
13	18b		100:0:1:1	6	87	7220	1.27
ε-CL+L-LA							
14	17'	В массе,	100:100:1:1	144	100; 80	8790	1.56
15	18'	100°C	100:100:1:1	144	78; 100	9463	1.32

¹ Определено по ¹H ЯМР; ² Определено методом ГПХ; ³ Полимер не был выделен.

В стандартных условиях при полимеризации L-лактида не было обнаружено существенной разницы в активностях комплексов галлия и индия. Однако при полимеризации *rac*-лактида более высокую активность продемонстрировал комплекс индия **18'**. Такая же тенденция наблюдалась и при полимеризации капролактона. Наиболее активным оказался комплекс индия **18a**, давая поликапролактон с удовлетворительными молекулярно-массовыми характеристиками. Также стоит отметить низкую активность и комплексов галлия, и комплексов индия в сополимеризации капролактона и лактида.

5. Полимеризация замещенных циклических карбонатов

5.1. Полимеризация бензилокси-замещенного карбоната

Результаты гомополимеризации семичленного карбоната **26**, а также сополимеризации **26** с ϵ -капролактоном, L-лактидом и триметиленкарбонатом представлены в таблице 6.

Таблица 6. Результаты гомополимеризаций **26**, ϵ -CL, L-LA, ТМС и их сополимеризаций.

№ ¹	M1	M2	[M1]:[M2]:Sn(Oct) ₂	Время, ч	Конверсия ² , %	Mn ³ , г/моль	Đ ³
1	26	-	55:1	3	100	2674	1.26
2	ϵ -CL	-	55:1	24	92	8679	1.34
3	26	ϵ -CL	27.5:27.5:1	24	100; 96	3638	1.26
4	26	ϵ -CL	9.16:45.84:1	24	-	5229	1.38
5	26	ϵ -CL	5:50:1	24	-	9600	1.47
6	L-LA	-	55:1	24	93	6488	1.28

7	26	L-LA	27.5:27.5:1	6	100; 95	3789	1.36
8	TMC	-	55:1	24	96	4463	2.73
9	26	TMC	27.5:27.5:1	24	100; 86	3256	1.30

¹ Полимеризации выполнялись в растворе толуола (0.5М) при температуре 100°C; ² Определено по ¹H ЯМР; ³ Определено методом ГПХ.

Все сополимеры обладают низким молекулярно-массовым распределением, что свидетельствует о контролируемом характере протекания процесса. Молекулярные массы сополимеров в соотношении 1:1 заметно меньше молекулярных масс гомополимеров (L-LA, ε-CL и TMC), в то же время сополимеризация ε-CL и **26** в соотношении 10:1 приводит к полимеру с массой, близкой к теоретической.

Важным результатом является установленный факт, что скорость полимеризации двух используемых "классических" незамещенных мономеров (ε-CL и L-LA) увеличивается при сополимеризации с мономером **26** по сравнению с соответствующей гомополимеризацией. Таким образом, циклический замещенный карбонат **26** является своего рода активатором полимеризации L-лактида и ε-капролактона в сополимеризации.

Распределение сомономерных последовательностей и относительное содержание фрагментов мономеров в сополимерах было определено по спектральным данным (таблица 7).

Таблица 7. Относительное содержание мономеров и средние длины последовательностей фрагментов (M)_n и (**26**)_m в сополимерах.

№	Мономер	[26]:[M]	L ₂₆	L _M	27:M в полученном сополимере ¹ , %
1	ε-CL	1:10	-	-	8:92
2	ε-CL	1:5	-	-	17:83
3	ε-CL	1:1	1.7	2.2	55:45
4	L-LA	1:1	1.7	2.6	51:49
5	TMC	1:1	-	-	67:33

¹ Относительное содержание каждого мономера определено с помощью спектроскопии ЯМР ¹H в CDCl₃.

5.2. Полимеризация NH-замещенных карбонатов

Результаты полимеризаций семичленных циклических карбонатов с амидными группами представлены в таблицах 8 и 9.

Таблица 8. Результаты гомополимеризации **30a**, и его сополимеризаций с ε-CL, L-LA, TMC.

№ ¹	M1	M2	[M1]:[M2]: Sn(Oct) ₂	Время, ч	Конверсия ² , %	Mn ³ , г/моль	Đ ³
1	30a	-	55:1	1	100	2749	1.41
2	30a	ε-CL	27.5:27.5:1	6	100; 100	3347	1.69
3	30a	ε-CL	9.16:45.84:1	6	100; 94	7518	1.58
4	30a	ε-CL	5:50:1	6	100; 88	8905	1.65
5	30a	L-LA	27.5:27.5:1	6	100; 82	3608	1.71
6	30a	L-LA	9.16:45.84:1	6	100; 90	4929	1.85
7	30a	L-LA	5:50:1	6	100; 87	3884	1.37
8	30a	TMC	27.5:27.5:1	24	100; 93	1949	2.11
9	30a	TMC	9.16:45.84:1	24	100; 96	2142	2.18

10	30a	TMC	5:50:1	24	100;92	3258	2.20
----	------------	-----	--------	----	--------	------	------

¹ Полимеризации выполнялись в растворе толуола (0.5М) при температуре 100°C; ² Определено по ¹H ЯМР;
³ Определено методом ГПХ.

Таблица 9. Результаты гомополимеризации **30a**, и его сополимеризаций с ϵ -CL, L-LA, TMC.

№ ¹	M1	M2	[M1]:[M2]: Sn(Oct) ₂	Время, ч	Конверсия ² , %	Mn ³ , г/моль	Đ ³
1	30b	-	55:1	1	100	1631	1.51
2	30b	ϵ -CL	27.5:27.5:1	6	100; 90	1928	2.12
3	30b	ϵ -CL	9.16:45.84:1	6	100; 90	3737	1.50
4	30b	ϵ -CL	5:50:1	6	100; 93	9095	1.91
5	30b	L-LA	27.5:27.5:1	24	100; 77	1694	1.53
6	30b	L-LA	9.16:45.84:1	24	100; 89	5133	1.49
7	30b	L-LA	5:50:1	24	100; 91	3642	1.29
8	30b	TMC	27.5:27.5:1	24	100; 80	2001	2.23
9	30b	TMC	9.16:45.84:1	24	100; 95	3783	13.13
10	30b	TMC	5:50:1	24	100; 92	4218	4.97

¹ Полимеризации выполнялись в растворе толуола (0.5М) при температуре 100°C; ² Определено по ¹H ЯМР;
³ Определено методом ГПХ.

Скорости полимеризации мономеров **30a** и **30b** оказываются приблизительно одинаковыми: гомополимеры в обоих случаях получены за 1 час. Мономеры **30a** и **30b**, также, как и мономер **26**, являются ускорителями для ϵ -CL и L-LA. Молекулярно-массовое распределение сополимеров с триметиленкарбонатом оказывается выше ожидаемого. Следует отметить, что наиболее перспективным для дальнейшего исследования в области создания новых полимерных материалов, содержащих функционально замещенные мономеры на основе 7-членных карбонатов, являются сополимеры капролактона в соотношении 10 (ϵ -CL):1 (7CC-R).

Заключение

1. На основе тридентатных дианионных лигандов пиридинбисфенольного и аминобистиофенольного типов синтезировано 14 ранее неизвестных комплексов алюминия, галлия и индия. По данным ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа было установлено, что комплексы металлов имеют мономерное строение как в растворе, так и в твердой фазе.

2. На основе пиридинбисфенольного и аминобистиофенольного типов с тетриленами Лапперта получено 8 новых стабильных гермиленов и станниленов, существующих в виде мономеров. Сопоставление и анализ электрохимического поведения исследованных гермиленов и станниленов позволяет заключить, что редокс-центром восстановления, на который происходит перенос электрона, в гермиленах является лиганд, а в станниленах – атом олова, что отражает существенно более «металлический» характер этого элемента. При этом центром электрохимического окисления и для гермиленов и для станниленов является лиганд.

3. Исследована каталитическая активность комплексов алюминия, галлия и индия в процессах гомо- и сополимеризации L-лактида, *rac*-лактида и ϵ -капролактона. Найдено, что комплексы галлия являются эффективными инициаторами гомополимеризации капролактона и

сополимеризации L-лактида и ϵ -капролактона. В полученных соединениях в ряду алюминий-галлий-индий Льюисовская кислотность и стерическая доступность металлического центра в комплексе оказывают сопоставимое влияние на эффективность инициатора в полимеризации.

4. Разработаны синтетические походы к новым семичленным циклическим карбонатам с алкильными, амидными и бензилокси-заместителями в различных положениях цикла. На их основе в присутствии металлосодержащих инициаторов получены гомополимеры и сополимеры L-лактида, триметиленкарбоната и ϵ -капролактона, являющиеся биоразлагаемыми полимерами, содержащими функциональные заместители с равномерным распределением их по цепи полимера. Циклические замещенные карбонаты ускоряют полимеризацию L-лактида и ϵ -капролактона в сополимеризации последних с циклическими замещенными карбонатами.

Обобщение и проецирование ключевых результатов нашей работы на будущие или последующие исследования позволяют ожидать, что наиболее востребованными и значимыми окажутся следующие достижения:

- 1) Выявленная зависимость каталитической активности комплекса в полимеризации с раскрытием цикла от структуры лиганда и заместителей в нем;
- 2) Разработанные нами препаративные методы получения функционально замещенных семичленных циклических карбонатов;
- 3) Успешное получение функционализированных сополимеров с равномерным распределением звеньев по цепи.

Основные результаты работы изложены в публикациях:

Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ:

1. Serova V. A., Lykov A. V., Mankaev B. N., Agaeva M. U., Lyssenko K. A., Chernikova E. V., Egorov M. P., Karlov S. S. New aluminum complexes based on S,N,S-type Aminobisthiophenol Ligands for ring-opening polymerization of lactide and ϵ -caprolactone. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2025. – V. 1038. – P. 123735. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2025.123735. Импакт-фактор 2,4 (JIF). Объем = 0.81 п.л. Личный вклад автора 55%.
2. Serova V. A., Lykov A. V., Mankaev B. N., Agaeva M. U., Lyssenko K. A., Chernikova E. V., Zabalov M. V., Egorov M. P., Karlov S. S. Synthesis of Aluminum Complexes Based on 2,6-Bis(2-hydroxyphenyl)Pyridines: Efficient Initiators for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. // *ChemistrySelect*. – 2024. – V. 9 (45). – P. e202404218. EDN: QYYQVH. Импакт-фактор 2,0 (JIF). Объем = 1.21 п.л. Личный вклад автора 55%.
3. Serova V. A., Mankaev B. N., Agaeva M. U., Chernikova E. V., Berkovich A. K., Alekseyev R. S., Khvostov A. V., Timofeev S. V., Karlov S. S. Novel β -Benzyloxy-Substituted Copolymers of Seven-Membered Cyclic Carbonate: Ring-Opening Polymerization with L-Lactide, ϵ -Caprolactone and Trimethylenecarbonate. // *Polymers*. – 2024. – V. 16 (23). – P. 3364. EDN: KSYDJS. Импакт-фактор 4,9 (JIF). Объем = 0.62 п.л. Личный вклад автора 50%.